

Ueber das

SANGUINARIN,

seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Präsidium

von

Dr. Adolph Strecker,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Heinrich Naschold

aus Ludwigsburg,

Assistenten für Chemie am Polytechnikum zu Dresden.

Leipzig.

Druck von Fischer & Wittig.

1869.



Herrn

Regierungsrath W. Stein,

Ritter des Kgl. Sächs. Verdienstordens,
Professor der Chemie am Polytechnikum zu Dresden u. s. w.

als Zeichen seiner

Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Bei der chemischen Untersuchung einiger Papaveraceen entdeckte Probst*) in *Chelidonium majus,* sowie später in *Glaucium luteum* ein Alkaloid, welches er wegen seiner Eigenschaft, mit Säuren intensiv rothe Salze zu bilden, als Chelerythrin bezeichnete; er fand ferner, dass dasselbe in allen Eigenschaften Uebereinstimmung zeige mit dem 1819 von Dana**) aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* gewonnenen Sanguinarin. Polex***), welcher gleichzeitig mit Probst das Chelerythrin auffand, nannte es Pyrrhopin. Alle die eben Genannten machten aber nur Angaben über die Gewinnung und Eigenschaften dieses interessanten Alkaloids.

Erst Dr. J. Schiel unterwarf es einer genauen Untersuchung; ihm allein verdankt man die allerdings spärliche Kenntniss über die Zusammensetzung des freien Sanguinarins†), sowie seines Platinchloriddoppelsalzes; später††), im Jahre 1855, lieferte er den Nachweis, dass das von Probst dargestellte Chelerythrin mit seinem Präparate in den Eigenschaften, sowie in der Zusammensetzung identisch sei, was auch E. L. Wayne†††) auf Grund der von ihm studirten Reactionen bestätigte.

Aus den Resultaten seiner Analysen berechnete Schiel seiner Zeit für die freie Basis die Formel $C_{37}H_{16}NO_8$, während Limpricht dafür $C_{38}H_{17}NO_8$, v. Gorup-Besanez $C_{38}H_{15}NO_8$,

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **29**, 113 u. **31**, 250.

) Magazin der Pharmacie **23, 125.

***) Archiv der Pharmacie von Brandes **16**, 77.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. **48**, 233.

††) Journ. f. prakt. Chemie **67**, 61.

†††) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. **6**, 251.

Gerhardt, Weltzien, O. Hesse u. A. $C_{36}H_{17}NO_8$ annahmen. Zur Anstellung eingehender Untersuchungen behufs Sicherstellung der Formel des Sanguinarins bewog mich unter Anderem der Umstand, dass zwischen den von Schiel aufgefundenen und den aus obigen Formeln abgeleiteten Zahlenwerthen für den Stickstoffgehalt durchaus nicht die erforderliche Uebereinstimmung herrscht, indem der theoretische Gehalt mehr oder weniger *unter* dem beobachteten liegt, trotzdem dass Schiel nach der Methode von Varrentrapp und Will analysirte, welche nicht selten zu wenig, nie aber zu viel Stickstoff ergibt. Schiel fand nämlich früher 5,173 p.C., später 5,07 p.C. Stickstoff (aus seinen Zahlen für N = 14 u. s. w. umgerechnet), während seine erste Formel nur 4,430, seine zweite nur 4,348 p.C. Stickstoff verlangt.

Meine Vermuthungen bezüglich der richtigen Formel fanden sich denn auch bei der Analyse des sorgfältigst gereinigten Sanguinarins und einiger seiner Verbindungen bestätigt, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird. — Manches, was in vorliegender Mittheilung nur angedeutet werden konnte, hoffe ich nachzuholen, sobald ich durch die Verarbeitung von frischer Schöllkrautwurzel neues Untersuchungsmaterial mir verschafft haben werde.

Reindarstellung des Sanguinarins.

Da das käuflich zu habende Sanguinarin sehr theuer ist und, wie ich mich überzeugte, noch einer umständlichen Reinigung bedurft hätte, so nahm ich in den Jahren 1866 und 1868 zusammen über 9 Pfund Rad. Sang. canad. nach der combinirten Methode von Dana und Probst in Arbeit. Ich erschöpfte nämlich die zerstossene Wurzel in 8 bis 10 je zweistündigen Operationen mit Alkohol von 98—99° Tr., destillirte von den vereinigten tiefblutrothgefärbten Auszügen nach Zusatz ihres halben Volumens an Wasser (wodurch sie getrübt werden) den Alkohol möglichst vollständig ab und liess den wässrigen Rückstand einige Tage in der Kälte stehen. Bei einem andern Theile des alkoholischen Auszugs wurde dagegen, um möglichst hochgrädigen Alkohol wiederzugewinnen, erst die Flüssigkeit bis auf Weniges abdestillirt, der dunkelrothe Rückstand aber

noch heiss in die zehnfache Menge heissen Wassers gegossen. In beiden Fällen erreicht man so die annähernd vollständige Abscheidung der in absolutem Alkohol löslichen, in Wasser aber unlöslichen dunkelbraunrothen, schmierigen Harze, welche sich zum grössten Theile sofort am Boden und den Wandungen der Gefässe ansetzen; das Harzgemenge betrug ungefähr 3,6 p.C. der Wurzel *).

Aus der von den Harzen durch Filtration befreiten wässrigen Lösung wurde in der Wärme durch einen Ueberschuss von Ammoniak alles Sanguinarin niedergeschlagen und so die Scheidung von den in dem alkoholischen Auszuge befindlichen Säuren der Sanguinaria, sowie von dem nach Gibb**) in ammoniakalischem Wasser löslichen Porphyroxin (dessen Existenz noch problematisch erscheint) bewirkt.

Diese erste Fällung ist noch sehr unrein und erscheint schmutzig violett bis fleischfarben; nach wiederholtem Decantiren und vollständigem Auswaschen mit ammoniakhaltigem Wasser (kohlensäurehaltiges löst merkliche Mengen auf) wurde der rohe Ammoniakniederschlag im Vacuum über Schwefelsäure oder an der Luft bei niederer Temperatur, zuletzt bei 100° C. getrocknet; sein Gewicht betrug 2,0 bis 2,46 p.C. der lufttrockenen Wurzel. Derselbe wurde sodann mit Aether unter Anwendung eines stehenden Kühlers kochend erschöpft (wobei namhafte Mengen eines in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Alkohol leicht löslichen Körpers zurückblieben) und ein Theil der erhaltenen Lösung zur Auffindung

---

*) Eine Vorschrift von Schiel (vgl. Handb. von Gmelin 4, 1576, No. 2) zur Gewinnung des Sanguinarins verlangt, dass man die Wurzel von *Sang. canad.* direct mit Aether extrahire, sodann Salzsäuregas einleite u. s. f. Meine Versuche ergaben aber, dass Aether daraus kaum eine Spur von Sanguinarin direct aufnimmt; auch der wässerige Rückstand vom Abdestilliren der alkoholischen Auszüge giebt beim Schütteln mit Aether nur eine sehr kleine Menge Sanguinarin an diesen ab. Es ist das Alkaloid demnach nur zum kleinsten Theile im freien Zustande in der Wurzel enthalten, der Hauptmasse nach aber an eine organische, nicht genau untersuchte Säure gebunden, und wie schon Wayne ganz richtig bemerkt, sind alle Salze des Sanguinarins in Aether unlöslich.

**) Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. 10, 56.

von Wayne's Puccin tropfenweise mit concentrirter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzt; in dem Aether blieb aber nur eine sehr geringe Menge eines gelben indifferenten Harzes gelöst: Puccin war somit in der Aetherlösung nicht enthalten und die ganze Operation sonach überflüssig. Der tief rothe Niederschlag von schwefelsaurem Sanguinarin wurde mit Aether bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, im Vacuum getrocknet und entsprechend weiter verarbeitet.

Aus der Hauptmasse der ätherischen Lösungen, welche beim Filtriren durch eine genügend lange Schicht von gereinigter frisch ausgeglühter Knochenkohle möglichst entfärbt worden waren, wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Sanguinarin an Chlorwasserstoff gebunden als flockiger zinnoberrother Niederschlag abgeschieden, dieser sodann mit Aether gewaschen, getrocknet und in Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fiel das Alkaloid schon viel reiner, licht fleischfarben, wurde aber erst durch noch zweimalige Wiederholung dieser Operation (Trocknen des gewaschenen Ammoniakniederschlags, Extrahiren mit Aether, Filtriren durch Knochenkohle, Ausfällen mit Chlorwasserstoff u. s. w.) genügend rein.

Dieses Material diente als Ausgangspunkt für die Darstellung der unten beschriebenen Präparate.

Eigenschaften und Zusammensetzung des reinen Sanguinarins.

Aus der wässrigen Auflösung seiner Salze durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden erscheint es rein weiss, flockig bis käsig, und nach dem Trocknen im Vacuum oder bei 100° C. schwach graulich-weiss, erdig; es ist sehr empfindlich gegen geringe Mengen saurer Dämpfe, wesshalb man es zweckmässig neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum trocknet. Beim Erkalten der heissgesättigten alkoholischen Auflösung scheidet sich das Alkaloid weiss, krystallinisch ab, weniger leicht erfolgt die Krystallisation aus ätherischen Lösungen. — Siehe auch weiter unten.

Das durch Ammoniak gefällte, sowie das aus Alkohol krystallisirte (zuvor im Vacuum getrocknete) Alkaloid verliert

beim Erhitzen auf 100—110° C. Nichts am Gewicht; bei der Elementaranalyse tritt, wenn die Substanz eben anfängt zu schmelzen, noch kein Hauch von Wasser im Chlorcalciumrohre auf: sie ist also frei von Krystallwasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 160—165° C. liegend gefunden; nach Einigen soll das Sanguinarin bei 60° C. harzartig erweichen, was ich indess nur bei dem unreinen Ammoniakniederschlag, dem noch harzartige Körper anhängen, beobachtete.

Bei einer Temperatur wenig über dem Schmelzpunkt färbt sich die geschmolzene Masse immer tiefer braun, sie bläht sich auf, ohne ein Sublimat zu liefern, es entweichen alkalische, an Anilin erinnernde Dämpfe und im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Die folgenden Analysen sind mit vollkommen weissem, aus Alkohol auskrystallisirten Sanguinarin angestellt; die Substanz wurde stets längere Zeit bei 110° C. getrocknet und im Luft-, später im Sauerstoffstrome bei vorgelegter 14 Cm. langer Schicht von metallischem Silber (aus echten Tressen) verbrannt.

0,4008 Grm. Substanz gaben 1,0106 Grm. Kohlensäure und 0,1902 Grm. Wasser.

0,2289 Grm. Substanz gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure.

0,3657 Grm. Substanz gaben 0,9220 Grm. Kohlensäure.

Diese 0,9954 Grm. Substanz hinterliessen 0,0006 Grm. weisse Asche = 0,06 p.C.

0,2342 Grm. Substanz nach der Methode von Varrentrapp und Will in einer 40 Cm. langen Röhre mit frisch bereitetem Natronkalk verbrannt, sättigten 2,9 C.C. der vorgelegten Fünftelnormal-Schwefelsäure, entsprechend 8,12 Mgrm. Stickstoff oder 3,47 p.C. Der rückständige Natronkalk war frei von Cyanverbindungen.

Dieses so schlecht mit allen andern Ergebnissen übereinstimmende Resultat war nach den von mir mit dem weiter unten zu beschreibenden Chlorwasserstoff-Sanguinarin gemachten Erfahrungen nicht überraschend: die Methode mit Natronkalk lieferte mir bei dem Sanguinarin und seinen Verbindungen keine zuverlässigen Resultate.

Ich arbeitete desshalb nach der absoluten, ursprünglichen

Methode der Stickstoffbestimmung nach Dumas, welche ich wie folgt abänderte. Die etwa 1 M. lange hinten zugeschmolzene Verbrennungsröhre wurde nach dem Füllen vorne so ausgezogen, dass sie durch einen Kautschuckschlauch mit dem dreischenkligen Rohre sammt der 0,8 M. langen Gasleitungsröhre verbunden werden konnte. Da es mir in Uebereinstimmung mit den Angaben Bunsen's (siehe dessen „Gasometrische Methoden“, p. 86) nie gelang, aus Marmor und roher Salzsäure bei Anwendung eines constant wirkenden Apparates und unter Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln eine für meine Zwecke genügend reine Kohlensäure zu beschaffen (dieselbe hinterliess nicht unter 0,6 Volumprocente unabsorbirbare Gase), so prüfte ich Bunsen's Vorschlag der Zersetzung von Kreide mit Schwefelsäure. Beim Uebergiessen der käuflichen Schlemmkreide mit roher englischer Schwefelsäure von 1,82—1,83 spec. Gew. tritt starke Erhitzung und Gasentwicklung ein; die Luft wird aus dem Entwicklungsapparate, der Waschflasche und dem mit festem Natriumbicarbonat gefüllten Rohre so vollständig verdrängt, dass man ohne grosse Mühe ein Gas erhält, welches nur 0,025 p.C. seines Volumens unabsorbirt lässt.

Ich suchte ferner nach dem Vorgange anderer Laboratorien das Natriumbicarbonat im hinteren Theile der Verbrennungsröhre durch vollkommen weissen Magnesit aus der Fabrik des Herrn Dr. G. Struve hier zu ersetzen. Dieses Material hat unverkennbare Vorzüge, denn unter allen zu diesem Zwecke in Frage kommenden Carbonaten liefert es die grösste Ausbeute an Kohlensäure (theoretisch 52,38 p.C., während Natriumbicorbonat nur 23,91 p.C. gibt); da ferner die Kohlensäure daraus erst bei starker Hitze und stetig entweicht, so kann man mit Hülfe eines Schirmes die Zersetzung leicht auf bestimmte Stellen beschränken. Ich musste indess von seiner Verwendung durchaus absehen, denn bei zwei Scheinanalysen, wo durch 10 aufeinanderfolgende Operationen die aus Kreide und Schwefelsäure entwickelte Kohlensäure in die nahezu vollständig evacuirte Verbrennungsröhre eingelassen worden war, wurden aus 35 Grm. Magnesit bei Anwendung kurzer und langer Röhren 3,8 bis 5,5 C.C. unabsorbirbares Gas erhalten;

unter gleichen Umständen lieferten 39 Grm. käufliches Natriumbicarbonat nur 0,2 C.C.

Das Messen des bei der Analyse erhaltenen Stickstoffs erfolgte über kalt gesättigter Kochsalzlösung; bei der Diffusion der höchst concentrirten Kalilauge in Wasser werden nämlich aus letzterem stets Luftbläschen in solcher Menge freigemacht, dass dadurch das Resultat (namentlich bei Verwendung kleiner Mengen stickstoffarmer Substanzen) merklich beeinflusst wird.

0,4750 Grm. reines, aus der Chlorwasserstoffverbindung durch Ammoniak gefälltes, bei 105° getrocknetes Sang. unter Zusatz von 0,7 Grm. arseniger Säure mit Kupferoxyd gemischt u. s. w. gaben 19,28 C.C. Stickstoff (frei von Stickoxyd) bei 11,0° C.; der Barometerstand betrug 27″ 9,5‴ (Par. M.) bei 12,1° C. Dies entspricht 18,07 C.C. trockenen Stickstoffs bei 0° und 760 Mm. oder 22,71 Mgrm. = 4,78 p.C. N.

Aus obigen Analysen berechnet sich für das aschefreie, getrocknete Sanguinarin die Formel

1) $C_{17}H_{15}NO_4 = 297$.

Der Uebersichtlichkeit wegen führe ich noch folgende Formeln auf:

2) $C_{17}H_{13}NO_4 = 295$,
3) $2(C_{16}H_{13}NO_3) + H_2O = 552$,
4) $C_{18}H_{17}NO_4 = 311$ nach Gerhardt u. s. w.,
5) $C_{19}H_{15}NO_4 = 321$ nach v. Gorup-Besanez,
6) $C_{19}H_{17}NO_4 = 323$ nach Limpricht.

	Ber.						Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.	6.			
C	68,687	69,153	69,565	69,453	71,028	70,588	68,81	68,97	68,80
H	5,051	4,407	5,072	5,466	4,673	5,263	5,28	—	—
N	4,714	4,746	5,072	4,502	4,361	4,334	4,78	—	—
O	21,549	21,695	20,290	20,579	19,938	19,814	—	—	—
	100,001	100,001	99,999	100,000	100,000	99,999			

Folgendes sind die aus Schiel's Analysen umgerechneten Zahlenwerthe für

	Sanguinarin bei 100°			Chelerythrin bei 105°
Kohlenstoff . .	69,74	69,72	68,61	70,34
Wasserstoff . .	5,29	5,10	5,04	5,21
Stickstoff . . .	5,17	—	—	5,07

Chlorwasserstoff-Sanguinarin. Diese Verbindung, welche mir zur Bereitung des Platinchlorid-, Platincyanür- und Goldchloriddoppelsalzes diente, stellte ich dar durch Sättigen der farblosen, kaltgesättigten ätherischen Lösung des durch Ammoniak ausgefällten Sanguinarins mit getrocknetem Salzsäuregas. Nach zwei- bis dreistündigem Stehen leitete ich längere Zeit in die über dem voluminösen rothen Niederschlage befindliche Flüssigkeit trockenes Kohlensäuregas, um den Ueberschuss von Chlorwasserstoff annähernd zu entfernen, wusch dann durch oftmaliges Decantiren zuletzt auf dem Filter vollständig mit Aether (die ätherischen Filtrate sind sämmtlich ungefärbt und die Chlorreaction verschwindet auffallend langsam) und trocknete endlich neben Natronkalk über Schwefelsäure im Vacuum bei Lichtabschluss.

Das so erhaltene Chlorwasserstoff-Sanguinarin ist dicht, spröde, erscheint auch bei künstlichem Lichte tief zinnoberroth, löst sich vollständig in Wasser, sowie in Alkohol, und giebt mit Ammoniak rein weisse Fällungen.

Die Verbrennung wurde im Luftstrome ausgeführt; dem Kupferoxyd war etwa die Hälfte seines Gewichtes an geglühtem Bleioxyd zugesetzt, die Substanz ausserdem noch mit scharf getrocknetem chromsauren Blei überdeckt; vorne war eine 10 Cm. lange Schicht aufgerolltes Silberblech.

0,4709 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0048 Grm. CO_2 und 0,2058 Grm. H_2O.

0,4811 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 1,0270 Grm. CO_2 und 0,2135 Grm. H_2O.

Die Stickstoffbestimmung wurde erst nach Varrentrapp und Will mit frischbereitetem Natronkalk in Röhren von 40—45 Cm. Länge und 12—13 Mm. Weite ausgeführt.

0,9678 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 10,69 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,09 p.C. N.

0,7547 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,81 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,27 p.C. N.

0,7126 Grm. Substanz (im Vacuum getrocknet) brauchten 8,27 C.C. $^1/_5$Norm. SO_3 entsprechend 3,25 p.C. N.

Diese Resultate, von denen die beiden letzten sehr gut übereinstimmen, können unmöglich richtig sein; sie wider-

sprechen unter Anderem dem Chlorgehalte der vorliegenden Verbindung, dem Platingehalt des Platinchloriddoppelsalzes und stehen mit dem nach derselben Methode für das Sanguinarin ermittelten Stickstoffgehalt nicht genügend im Einklang.

Aus diesem Grunde war ich genöthigt, den Stickstoff auch hier volumetrisch zu bestimmen. Die folgende im Jahre 1866 ausgeführte Analyse erfolgte nach dem gewöhnlichen abgeänderten Verfahren von Dumas, welches bei den früher unter meiner Leitung hier angestellten Versuchen bei Pikrinsäure, Nitrobenzol und Cinchonin ziemlich befriedigende Resultate ergeben hatte.

Die Röhre von 1,25 M. Länge wurde gefüllt mit Natriumbicarbonat (0,5 M.), körnigem Kupferoxyd, Substanz mit 0,7 Grm. arseniger Säure und Kupferoxyd, körnigem Kupferoxyd und Kupferdrahtrollen (0,25 M.). In einer Reihe von Operationen wurde die Röhre erst mit einer Handluftpumpe (freilich nur schwach) evacuirt, dann Kohlensäure eingelassen, ausserdem noch während 12 Stunden ein Strom der aus Marmor und Salzsäure entwickelten Kohlensäure durchgeleitet.

1,2109 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin aus dem Vacuum gaben 50,0 C.C. Stickstoff (über Wasser gemessen) bei 21,4° C.; der herrschende Barometerstand betrug 27″ 10,80‴ bei 21,5° C. Dies entspricht 44,74 C.C. N bei 0° und 760 Mm. und im trockenen Zustande oder 4,64 p.C.

Eine zweite Analyse mit 0,912 Grm. Substanz ausgeführt gab einen noch höheren Stickstoffgehalt. — Weitere Versuche musste ich damals wegen der Unzulänglichkeit des Materials unterlassen.

Die Bestimmung des Chlors*) wurde mit chlorfreiem Kalk

*) Die directe Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem oder essigsaurem Silber liess sich nicht durchführen, da organische Substanz mit niederfiel. Bei Versuchen, die HCl-Verbindung im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure zu zerlegen, bildete sich stets eine dem Chlorsilber äusserst hartnäckig anhängende Nitroverbindung. — Viel einfacher wäre es, wie ich mich leider zu spät überzeugte, gewesen, erst durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid zu entfernen, das Filtrat mit reinem Natriumcarbonat einzudampfen, um

(aus Calciumnitrat durch allmähliches Eintragen in die nahezu siedendheisse Auflösnng von überschüssigem Natriumcarbonat bereitet) ausgeführt. Gleichzeitig bestimmte ich die Menge des in Form von Ammoniak auftretenden Stickstoffs.

0,7223 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, mit überschüssigem gebrannten Kalk 2 Stunden geglüht, lieferten 0,66 p.C. N in Form von H_3N. Beim Ansäuern des in Wasser aufgerührten Röhreninhalts mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte trat unverkennbar der Geruch nach Blausäure auf; der Silberniederschlag wurde daher, nach dem Schmelzen, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt und nun das Chlor für sich allein bestimmt. Gefunden: 0,3176 Grm. AgCl entsprechend 0,0785 Grm. Cl oder 10,87 p.C. Chlor.

0,5757 Grm. derselben Substanz in gleicher Weise behandelt, lieferten 0,76 p.C. in Form von H_3N und 0,2466 Grm. AgCl entsprechend 0,06095 Grm. oder 10,59 p.C. Chlor.

0,7241 Grm. Substanz endlich verloren durch anhaltendes Erhitzen auf 95—100° C., wobei keine sichtbare Veränderung eintrat, 0,0384 an Gewicht entsprechend 5,30 p.C. Wasser.

Aus vorstehenden Zahlen berechnet sich für das aus ätherischer Lösung gefällte, im Vacuum getrocknete Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Formel

1) $C_{17}H_{17}NO_5 . HCl$ oder $C_{17}H_{15}NO_4 . HCl + H_2O = 351,46$.

Die Aufstellung enthält ausserdem die theoretischen Werthe für die Formeln

2) $C_{17}H_{15}NO_5 . HCl = 349,46$,
3) $2(C_{16}H_{13}NO_4 . HCl) + H_2O = 656,92$,
4) $C_{18}H_{17}NO_4 . HCl + H_2O = 365,46$,
5) $C_{19}H_{15}NO_4 . HCl + H_2O = 375,46$.

---

alles Ammoniak zu verjagen und nun das Chlor aus saurer Lösung zu fällen.

Eine mit dem Rest der genannten Verbindung, nämlich mit 0,3532 Grm. Chlorwasserstoff-Sanguinarin, angestellte Analyse ergab nach der letzteren Methode 0,1478 Grm. Chlorsilber, entsprechend 10,34 p.C. Chlor. — Der Mehrbefund bei obigen Chlorbestimmungen ist wohl auf Rechnung relativ sehr kleiner Mengen von Chlor im Calciumcarbonat, in der Salpetersäure u. s. w. zu schreiben.

	Ber.					Gef.		
	1.	2.	3.	4.	5.			
Kohlenstoff . .	58,044	58,376	58,455	59,104	60,726	58,19	58,22	—
Wasserstoff . .	5,121	4,578	4,567	5,473	4,794	4,86	4,93	—
Stickstoff(volum)	3,983	4,006	4,262	3,831	3,729	4,64	—	—
Sauerstoff . . .	22,762	22,893	21,921	21,890	21,307	—	—	—
Chlor	10,089	10,147	10,796	9,703	9,444	10,87	10,59	10,34
	99,999	100,000	100,001	100,001	100,000			
Wasser in 100 Th. . . .	5,121	5,150	2,740	4,906	4,794	5,30	—	—

Als ich obige 0,7241 Grm. Substanz, welche schon zur Wasserbestimmung gedient hatten, anhaltend auf 117° C. erhitzte, begann die erst ganz lockere Masse zu erweichen, es entwichen fortwährend Dämpfe von Chlorwasserstoff und die rückständige Substanz war, wie die nähere Untersuchung lehrte, vollständig verändertes Sanguinarin, chlorfrei, stickstoffhaltig. Weiteres siehe unten. Die totale Gewichtsabnahme betrug 0,1142 Grm. oder 15,77 p.C., der Mehrverlust also beim Erhitzen auf 117° C. statt auf 95° C.: 15,77 — 5,30 = 10,47 p.C., was sehr annähernd einem Molekül Chlorwasserstoff oder 10,374 p.C. entspricht.

Platinchloriddoppelsalz. In der Auflösung des (unter der Luftpumpe getrockneten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins in absolutem Alkohol (1 : 1000) erzeugt ein Ueberschuss von Platinchlorid einen reichlichen flockigen, lichtorangegefärbten Niederschlag, der sich indess schlecht absetzt und unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen lässt. Er löst sich in kochendem Wasser merklich und färbt dieses orangegelb. Eine Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird in der Hitze durch Platinchlorid nicht gefällt, beim Abkühlen erfolgt die Ausscheidung in amorphen körnigen Massen.

Die aus alkoholischer Lösung gefällte Verbindung wurde nach achtstündigem Stehen zunächst mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether (worin sie ganz unlöslich) ausgewaschen und sodann im Vacuum getrocknet. — Die Elementaranalyse wurde wie bei der Chlorwasserstoffverbindung, jedoch ohne Ueberdecken mit chromsaurem Blei ausgeführt, sie ergab wohl aus diesem Grunde den Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch und

in der That konnte nachgewiesen werden, dass Chlorgas in die Kalilauge getreten war.

0,2850 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0841 Grm. $H_2\Theta$, sowie 0,0544 Grm. Platin = 19,09 p.C.

0,2230 Grm. derselben Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 110° C. 0,0038 Grm. oder 1,70 p.C. Wasser. Erst bei höherer Temperatur entwichen merklich Chlorwasserstoffdämpfe, während die Masse sich aufblähte, schwarz und blasig wurde. Beim starken Glühen hinterblieben 0,0426 Grm., entsprechend 19,10 p.C. Platin.

Aus obigen Zahlen gelangt man zur Aufstellung der Formel:

$$2(\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2) + H_2\Theta = 1024{,}64 \qquad (1)$$

für das im Vacuum getrocknete Platindoppelsalz, während demselben nach dem Trocknen bei 110° die normale Formel

$$\Theta_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 503{,}32 \qquad (2)$$

zukommt.

Die Zusammenstellung enthält ausserdem noch die Zahlenwerthe für die Formeln:

$$\Theta_{18}H_{17}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 517{,}32 \qquad (3)$$

und

$$\Theta_{19}H_{17}N\Theta_4 . HCl . PtCl_2 = 529{,}33. \qquad (4)$$

	Ber.				Gef. (im Vacuum getrock.)	
	1.	2.	3.	4.		
Kohlenstoff . .	39,819	40,534	41,754	43,074	—	—
Wasserstoff . .	3,318	3,179	3,479	3,401	3,28	—
Stickstoff . . .	2,733	2,782	2,706	2,645	—	—
Sauerstoff . . .	14,054	12,716	12,371	12,091	—	—
Chlor	20,764	21,136	20,564	20,097	—	—
Platin	19,312	19,657	19,125	18,692	19,09	19,10
	100,000	100,001	99,999	100,000		
Wasser in 100 Th. . .	1,757	0	0	0	1,70	

Schiel's Analysen hatten ergeben für Sanguinarinplatinchlorid: 18,88; 21,69 und 17,35 p.C. Platin; für Chelerythrinplatinchlorid (bei 105° C. getrocknet): 18,05 p.C. Platin.

Platincyanürdoppelsalz. Zum Zwecke der Elementaranalyse wurde die klare wässrige verdünnte (1 : 350) Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin kalt mit der mässig

concentrirten Auflösung von käuflichem krystallisirten Kaliumplatincyanür (dessen Analyse siehe unten) im Ueberschusse versetzt: der tief rothorange gefärbte, sehr schleimige, amorphe Niederschlag wurde direct aufs Filter gegeben, mit dem Aspirator bis zum völligen Verschwinden der Trübung durch Silberlösung mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so dargestellte Doppelsalz ist frei von Chlor und von Kalium; es löst sich nicht merklich weder in Wasser noch in Alkohol und Aether. Aus seiner Lösung in der eben genügenden Menge concentrirter Essigsäure wird es durch Zusatz von Wasser vollständig wieder abgeschieden.

0,2099 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0396 p.C., entsprechend 18,87 p.C. Pt.

0,0830 Grm. derselben Substanz lieferten 0,1637 Grm. $ЄΘ_2$, 0,0289 Grm. $H_2Θ$ und 0,0156 p.C. Pt.

0,0667 Grm. wurden behufs der Cyanbestimmung in concentrirter Essigsäure gelöst, sofort mit überschüssigem, salpetersauren Silber versetzt und nun erwärmt. Da das Cyansilber auch bei starker Verdünnung der Lösung orange gefärbt blieb, so wurde es nach dem Auswaschen mit Ammoniak behandelt und aus dem nunmehr farblosen Filtrat durch Ansäuern mit Salpetersäure rein weiss abgeschieden: es gelang so, den Fehler zu vermeiden, welchen man nach v. d. Burg*) bei der Cyanbestimmung mit Silberlösung in ähnlichen Fällen begeht, denn das Cyansilber war weder durch Platin noch durch die organische Basis verunreinigt. Gefunden: 0,0292 Grm. Silber, entsprechend 10,54 p.C. ЄN.

0,1600 Grm. Substanz (zur Elementaranalyse bestimmt, die aber verunglückte) verloren bei 113—120° C. 0,0033 Grm. an Gewicht, entsprechend 2,06 p.C. Leider habe ich unterlassen, zu prüfen, ob ausser Wasser auch Cyanwasserstoff entweicht.

Für das im Vacuum getrocknete Platincyanürdoppelsalz ergibt sich sonach die Zusammensetzung:

1) $4(Є_{17}H_{15}NΘ_4 . HCy . PtCy) + Є_{17}H_{15}NΘ_4 . HCy = 2119{,}76.$

---

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 307.

Unzulässig sind die Formeln:

2) $C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCy . PtCy = 448,94.$

3) $C_{18}H_{17}N\Theta_4 . HCy . PtCy = 462,94.$

4) $C_{19}H_{17}N\Theta_4 . HCy . PtCy = 474,94.$

	Ber. 1.	2.	3.	4.	Gef.	
Kohlenstoff . .	53,214	50,786	51,843	53,059	53,78	—
Wasserstoff . .	3,774	3,564	3,888	3,790	3,87	—
Stickstoff . . .	9,246	9,355	9,072	8,843	—	—
Sauerstoff . . .	15,096	14,256	13,825	13,475	—	—
Platin	18,670	22,039	21,372	20,832	18,80	18,87
	100,000	100,000	100,000	99,999		
Cyan in 100 Th.	11,039	11,583	11,233	10,949	10,54	—

Die beim scharfen Trocknen erfolgende Gewichtsabnahme liesse sich etwa durch den Austritt von 1 Molekül Wasser und 1 Molekül Cyanwasserstoff erklären: $H_2\Theta + HCy = 45$ oder 2,123 p.C.; gefunden: 2,06 p.C.

Um näheren Aufschluss über die so eigenthümliche Zusammensetzung (Sanguinarin $H)_5Pt_4Cy_6$ (sie hat Aehnlichkeit mit der von Quadrat für eine Reihe von Platincyanürdoppelsalzen aufgestellten Formel) zu erlangen, analysirte ich das verwendete Kaliumplatincyanür. Dasselbe bildete schwach gelblichweisse durchsichtige Krystalle von 2—3 Mm. Länge und war frei von Chlor und Schwefel: seine farblose wässrige Lösung reagirte neutral.

0,3917 Grm. dieser Substanz verloren bei 127° C. 0,0338 Grm. Wasser und wurden hierbei matt und lichtstrohgelb; nach dem Erkalten erschienen sie licht orangegelb; bei 188° C. nahm das Gewicht noch um 0,0010 Grm. ab (im Ganzen also um 0,0348 oder um 8,88 p.C.) und die Probe färbte sich grünlichgelb. Durch Zersetzen mit concentrirter Schwefelsäure und Behandeln des Glührückstandes mit kohlensaurem Ammoniak wurden erhalten 0,3516 Grm. $Pt + K_2S\Theta_4$, wovon 0,1840 Grm. Pt und demnach 0,1676 Grm. $K_2S\Theta_4$. Es berechnet sich daraus die Formel $KCy . PtCy + H_2\Theta = 208,05$.

	Ber.	Gef.
Kalium . . .	18,798 p.C.	19,18 p.C.
Platin	47,556 „	46,92 „
Cyan	24,994 „	— „
Wasser	8,652 „	8,88 „

Die vorliegende Verbindung hat Analoga u. A. in dem Aethylplatincyanür:

$$C_2H_5Cy . PtCy + H_2O$$

und in dem Chininplatincyanür:

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCy . PtCy + H_2O:$$

(bis jetzt war nur die Existenz der Verbindung 2(KCy . PtCy) + $3H_2O$ bekannt). Sie erklärt aber keineswegs die Complicirtheit der oben aufgestellten Formel für das Sanguinarinplatincyanür. — Der Grund für diese anomale Erscheinung musste daher in der Art der Ausfällung oder in anderen Umständen gesucht werden.

Erst kurz vor Schluss dieser Arbeit, als ich, durch qualitative Versuche mit dem Goldchloriddoppelsalz angeregt, dieselben auf den Platincyanürniederschlag ausdehnte, fand ich, dass unter besonderen Umständen der Niederschlag mit Kaliumplatincyanür wesentlich anders auftritt als in der oben beschriebenen Weise. Versetzt man nämlich die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure noch heiss mit Kaliumplatincyanür, so erfüllt sich die erst klare Flüssigkeit beim Erkalten mit einem Haufwerk von mit dem blossen Auge wahrnehmbaren strohgelben Krystallen, welche unter dem Mikroskop als einfache dünne Nadeln sich zeigen.

Diesem zweiten Doppelsalze kommt höchst wahrscheinlich die normale Formel (2) zu, da die Gegenwart freier Schwefelsäure das Mitniederfallen von (Sanguinarin H) Cy verhindern dürfte. — Die Analyse konnte nicht mehr vorgenommen werden; jedenfalls aber spricht die Existenz eines zweiten, schon durch seine Farbe und Krystallisationsfähigkeit vom ersten so verschiedenen Doppelsalzes einigermassen für die Richtigkeit der angenommenen Formel 1.

Goldchloriddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Auflösung des Chlorwasserstoff-Sanguinarins. — Hauptsächlich in der Absicht, das aus dem Platinchloriddoppelsalze abgeleitete Molekulargewicht zu controliren (was bei dem hohen Atomgewicht des Goldes a priori mit annähernd doppelter Genauigkeit gelingen sollte), stellte ich dieses Doppelsalz zu wiederholten Malen aus alkoholischer, sowie aus wässriger

Lösung dar; das höchst eigenthümliche Resultat, welches sich aus den hierbei erhaltenen Zahlenwerthen ergab, findet eine genügende Erklärung einerseits durch die Kenntniss des Platincyanürdoppelsalzes, andererseits durch das Verhalten saurer Sanguinarinlösungen gegen Goldchlorid und durch die Reactionen des getrockneten Golddoppelsalzes selbst.

Erste Art der Darstellung (zweimal ausgeführt). In der alkoholischen Auflösung von Sanguinarin HCl entsteht bei Zusatz von überschüssigem Goldchlorid ein braunrother, schwerer, flockiger Niederschlag, der keine Andeutung von Krystallisation zeigt. Beim Auswaschen mit absolutem Alkohol wirkt dieser merklich lösend auf den Niederschlag ein, sobald alles Goldchlorid im Filtrate sich befindet. Das Auswaschen wurde daher mit Aether, worin der Niederschlag ganz unlöslich ist, vollendet; das Trocknen geschah bei Lichtabschluss im Vacuum über Schwefelsäure, wobei der Niederschlag entschieden missfarbiger wurde.

Das Golddoppelsalz, welches im feuchten Zustande sich vollständig in heisser concentrirter Essigsäure löst, besitzt nach dem Trocknen im Vacuum diese Eigenschaft nicht mehr vollständig *); ferner nimmt Aether daraus einen Stoff auf, welcher die Fluorescenz erregt und mit dem bei zu scharfem Trocknen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins auftretenden Zersetzungsproducte hierin grosse Aehnlichkeit zeigt. Die Doppelverbindung muss sonach eine theilweise Zersetzung erlitten haben, was die folgenden Zahlen denn auch bestätigen.

Die Substanz aus dem Vacuum verliert bei 95—100° C. merklich an Gewicht (gegen ¼ p.C.), hierbei entweicht aber schon deutlich Chlorwasserstoff; bei höherer Temperatur stösst die Masse ohne sonstige auffällige Veränderung reichlich Salzsäuredämpfe aus, schmilzt dann und wird schwarz, blasig.

0,3078 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0883 Grm. Gold, entsprechend 28,69 p.C.

0,2125 Grm. Substanz aus dem Vacuum gaben 0,0602 Grm. Gold, entsprechend 28,33 p.C.

---

*) Durch Behandlung der essigsauren Lösung mit Zink wird Sanguinarin mit allen seinen Eigenschaften regenerirt.

0,1740 Grm. Substanz, auf dem Schiffchen verbrannt, gaben 0,2312 Grm. CO_2, 0,0422 H_2O und 0,0498 Grm. Au, entsprechend 36,24 p.C. C, 2,69 p.C. H und 28,62 p.C. Au.

0,1435 Grm., auf dem Schiffchen mit zuvor bei 115° C. ausgetrocknetem Silberoxyd überdeckt, lieferten 0,1968 Grm. CO_2 und 0,0358 Grm. H_2O, entsprechend 37,26 p.C. C und 2,77 p.C. H. (Bei dem Silber waren 10,8 p.C. vom Gewichte des Golddoppelsalzes an Chlor zurückgehalten worden).

0,1484 Grm. Substanz, mit 1 Grm. Kaliumcarbonat und ½ Grm. Kaliumnitrat vermischt, werden von Wasser erst nach Alkoholzusatz benetzt; schon beim Erwärmen der Flüssigkeit schwärzt sich die Verbindung offenbar in Folge einer Reduction des Goldchlorids. Nach dem Eindampfen zur Trockene und Schmelzen wurden gefunden 0,0425 Grm. Au und 0,1162 Grm. AgCl, entsprechend 28,64 p.C. Au und 19,33 p.C. Cl.

0,1985 Grm. derselben Substanz, 2 Jahre nach ihrer Darstellung analysirt, lieferten beim Zusammenschmelzen mit 1,3 Grm. Natriumbicarbonat und 0,5 Grm. Kaliumnitrat (unter denselben Bedingungen wie oben), 0,1539 Grm. AgCl, entsprechend 19,17 p.C. Cl.

Die zweite Darstellung des Goldchloriddoppelsalzes geschah auf dieselbe Weise wie oben, nur in wässriger statt in alkoholischer Lösung. Da der feuchte Niederschlag in reinem Wasser sich merklich löst, so konnte das Auswaschen damit nur bis zu einem gewissen Punkte fortgesetzt werden; ich bewirkte dasselbe vorübergehend mit absolutem Alkohol, schliesslich mit Aether. Das Resultat der Analyse war dasselbe wie oben.

0,2122 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,0603 Grm. Au = 28,54 p.C.

Das aufgefundene Verhältniss zwischen Gold und Chlor entspricht sehr annähernd 15 Atomen Chlor auf 4 Atome Gold, während beim normalen Goldchloriddoppelsalze 4 Atome Chlor auf 1 Atom Gold kommen müssen.

Der Analogie nach (vgl. die Formel des Platincyanürdoppelsalzes) würde dem Goldchloridniederschlag im feuchten, also unverändertem Zustande die Formel

$4(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl$, welche auf 4 Atome Au 17 Atome Cl verlangt, zu geben sein; da derselbe aber beim Trocknen im Vacuum nachweislich eine Zersetzung erleidet, so erscheint es vielleicht gerechtfertigt anzunehmen, 1 Molekül Goldchlorid zerfalle in Goldchlorür und Chlor; letzteres, indem es auf 1 Molekül Chlorwasserstoff-Sanguinarin einwirke, veranlasse die Substitution von Wasserstoff und gleichzeitig den Austritt von Wasser und Salzsäure. Der Goldchloridniederschlag würde durch das Trocknen im Vacuum übergehen in ein Gemenge von Sanguinaringoldchlorid, Sanguinaringoldchlorür und einem Chlorsubstitutionsproduct des Sanguinarins nach der Formel:

$$[4(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl] - 2HCl - 2H_2\Theta = 3(C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3) + C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl + C_{17}H_{10}ClN\Theta_2 = 2767{,}9 \qquad (1)$$

Diese Formel entspricht wenigstens genügend den vorliegenden Zahlenwerthen, ist übrigens einer Umänderung fähig. Unzulässig sind dagegen die Formeln:

$$C_{17}H_{15}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 635{,}84. \qquad (2)$$

$$C_{19}H_{17}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 661{,}84. \qquad (3)$$

$$C_{21}H_{17}N\Theta_4 . HCl . AuCl_3 = 685{,}84. \qquad (4)$$

Die Formel 4 ist rein empirisch; sie widerspricht den Analysen der übrigen Sanguinarinverbindungen.

	Ber.				Gef.				
	1.	2.	3.	4.					
C	36,851	32,084	34,449	36,743	36,24	37,26	—	—	—
H	2,674	2,516	2,720	2,624	2,69	2,77	—	—	—
N	2,529	2,202	2,115	2,041	—	—	—	—	—
O	10,405	10,065	9,670	9,332	—	—	—	—	—
Au	28,325	30,825	29,614	28,578	28,69	28,33	28,62	28,64	28,54
Cl	19,217	22,307	21,431	20,681	19,33	19,17	—	—	—
	100,001	99,999	99,999	99,999					

b) Goldchloridniederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter (1 : 10) Schwefelsäure bringt Goldchlorid sofort einen lichtorangegelben flockigen Niederschlag hervor, welcher selbst bei Zusatz von Salzsäure und anhaltendem Kochen nicht verschwindet.

Unvollständig mit Wasser ausgewaschen, löst er sich un-

schwer in kochendem absoluten Alkohohl, sowie in heisser concentrirter Essigsäure mit gelber Farbe, daraus beim Erkalten sich vollständig in mikroskopischen Krystallen abscheidend. Weder Salzsäure noch Essigsäure vermögen für sich allein die Bildung eines von dem nach a) bereiteten verschiedenen Niederschlags zu bedingen. — In der alkoholischen Auflösung erfolgt erst nach mehreren Stunden unter dem Einfluss des zerstreuten Tageslichtes die Ausscheidung von metallischem Gold.

Quecksilberjodiddoppelsalz. a) Niederschlag aus neutraler Lösung. In der wässrigen Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin entsteht auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid (3 Theile Quecksilberjodid auf 2 Theile Kaliumjodid) ein lebhaft rother voluminöser Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit sehr gut absetzt. Nach 24 stündigem Stehen mit Wasser bis zum Verschwinden der Silber- und Schwefelammoniumreaction ausgewaschen, erwies sich derselbe frei von Kalium. Im feuchten Zustande ist er in Wasser so unlöslich, dass dieses farblos von ihm abläuft; er ist vollständig amorph, löst sich in kalter Salzsäure nicht merklich und kann aus der heissen orangegelben Auflösung darin durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wieder abgeschieden werden. Durch Ammoniak wird er beim Kochen zersetzt, indem Sanguinarin frei gemacht wird. In Kaliumjodid ist er unlöslich; Ammoniumsulfid zerlegt ihn sofort unter Bildung von Schwefelquecksilber. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er zu einer ölartigen dunkelrothbraunen Masse, welche harzartig erstarrt; beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig. Salpetersäure von 1,20 löst ihn beim Erhitzen mit der dem Sanguinarin charakteristischen rothen Färbung.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol färbt er diesen gelblich; Zusatz von Wasser trübt diese Lösung schwach.

Der im Vacuum getrocknete Quecksilberjodidniederschlag verändert beim Erhitzen auf 100° sein Gewicht nicht; er ist unlöslich in Alkohol und concentrirter Essigsäure, und wird durch Zink in dieser Lösung nicht zersetzt. Leicht erfolgt die Zersetzung durch Erwärmen mit Schwefelammonium.

0,2036 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz wurden

auf dem Schiffchen mit scharf getrocknetem Silberoxyd überdeckt und bei vorgelegten Kupfer- und Silberspähnen vorsichtig verbrannt. Gefunden 0,1986 $\text{C}\Theta_2$ und 0,0427 $H_2\Theta$; in der Kalilauge war nach dem Ansäuern keine Reaction auf Jod wahrzunehmen; bei dem Silber waren 35 p.C. J zurückgehalten worden.

0,2384 Grm. Substanz, in ein Glaskügelchen eingeschmolzen und mit 1,4 Grm. Kaliumbichromat und 6 C.C. Salpetersäure von 1,4 in geschlossener Röhre 5 Stunden auf 100 bis 147° C. erhitzt, geben bei Zusatz von salpetersaurem Silber, Sättigen mit schwefliger Säure u. s. w. 0,1871 Grm. Jodsilber, entsprechend 42,41 p.C. J.

Daraus die Formel für das Quecksilberjodiddoppelsalz:

1) $4(\text{C}_{17}H_{15}N\Theta_4 . HJ . HgJ_2) + \text{C}_{17}H_{15}N\Theta_4 . HJ = 3941.$

Unbrauchbar ist:

2) $\text{C}_{17}H_{15}N\Theta_4 . HJ . HgJ_2 = 879.$

	Ber. 1.	Ber. 2.	Gef.
Kohlenstoff . .	25,882	23,208	26,60
Wasserstoff . .	2,030	1,821	2,33
Stickstoff . . .	1,776	1,593	—
Sauerstoff . . .	8,120	7,281	—
Quecksilber . .	20,299	22,753	—
Jod	41,893	43,345	42,41
	100,000	100,001	

b) Niederschlag in saurer Lösung. — In der heissen Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure bringt Kaliumquecksilberjodid sofort einen aus in einander verwachsenen Prismen bestehenden Niederschlag hervor.

Die Auflösung von Sanguinarin in überschüssiger concentrirter Essigsäure wird heiss von dem Reagens nicht gefällt; beim Erkalten aber scheiden sich unzählige orangegelbe Nadeln ab. — Wie beim Kaliumplatincyanür und Goldchlorid, so hat auch hier die Gegenwart freier Säure sowie die Art der Säure grossen Einfluss auf die Farbe und Textur, sowie höchst wahrscheinlich auch auf die Zusammensetzung des betreffenden Niederschlags, was bei späteren Untersuchungen zu beachten sein wird. — Bei der Platinchloridfällung konnte ein solcher Unterschied nicht wahrgenommen werden.

Schwefelsaures Sanguinarin. Der aus ätherischer Lösung des Alkaloids durch überschüssige Schwefelsäure erhaltene und mit Aether vollständig gewaschene Niederschlag löst sich in kaltem Wasser nicht reichlich; in dieser nicht gerade vollständig gesättigten, bei dicken Schichten rubinroth gefärbten, kalten Lösung erzeugt Alkohol keine Färbung, verdünnte (1 : 10) Schwefelsäure aber sofort einen starken voluminösen rothen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit nur noch orange gefärbt erscheint. Bringt man diesen Niederschlag aufs Filter, so löst Wasser, sobald der Ueberschuss von Schwefelsäure ins Filtrat gegangen ist, denselben mit Leichtigkeit auf. Die Schwefelsäure vermindert also seine Löslichkeit bedeutend. — Die Darstellung eines Sanguinarin-Thonerdealauns gelang nicht.

Reactionen des Sanguinarins und seiner Verbindungen.

Das aus Auflösungen seiner Salze durch kohlensäurefreie Alkalien gefällte Sanguinarin (Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht) ist bei Anwendung überschüssigen Fällungsmittels weiss, amorph, in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslich in heissem verdünnten Ammoniak.

Kohlensaure Alkalien geben einen lichten schmutzig orangegelben Niederschlag, der auch beim Kochen nicht weiss wird. Schwefelammonium fällt weiss. Kohlensaure Magnesia schlägt in der Kälte langsam, beim anhaltenden Kochen aber vollständig, das Sanguinarin aus der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung nieder.

Frisch gefällte Thonerde bleibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff-Sanguinarin unverändert, farblos. Durch Bleiessig wird das Alkaloid aus seinen Auflösungen abgeschieden.

Aus der heissgesättigten Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt das Alkaloid in weissen warzenförmigen Krystallaggregaten oder auch in durchsichtigen Nadeln; die kaltgesättigte alkoholische Lösung enthält bei 17° C. in 390 Gewichtstheilen noch 1 Gewichtstheil Sanguinarin.

Die ätherischen Lösungen scheinen lange übersättigt zu bleiben, denn bei zwei in Glasröhren eingeschmolzenen Proben

erhielt ich erst nach wochenlangem Liegen Krystalle (weisse Warzen oder farblose, 1 Mm. lange Nadeln). Beim raschen Verdunsten der ätherischen Lösungen bleibt, wie schon Probst bemerkt, das Sanguinarin als terpentinartige klebrige Masse zurück; es erscheint hierin gleichsam überschmolzen, denn nach mehreren Tagen erfolgt die Umwandlung in warzenförmigen Massen. Uebergiesst man die vollständig durchsichtige terpentinartige Masse mit Alkohol von 98—99° Tr., so wird sie opak und zeigt ein dem durch Knochenasche getrübtem Glase ähnliches Verhalten im durchfallenden Lichte. Aus der Zusammensetzung des (aus ätherischer Lösung gefällten) Chlorwasserstoff-Sanguinarins ergibt sich durch Vergleich mit der Formel des aus Alkohol krystallisirten Alkaloids der Schluss, dass das Sanguinarin in der ätherischen Lösung als Hydrat enthalten sei und dass die Veränderung durch absoluten Alkohol auf einer Wasserentziehung beruhe.

Auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Erdöläther ist das Sanguinarin löslich und ertheilt denselben mehr oder weniger die Eigenschaft violett zu fluoresciren, was ich zuerst bei den ätherischen Lösungen beobachtete und später an den alkoholischen Lösungen ebenfalls bemerkte. In dem Maasse, als das Alkaloid aus solchen Lösungen auskrystallisirt, nimmt auch deren Eigenschaft zu fluoresciren ab.

Das durch Ammoniak aus wässrigen Lösungen niedergeschlagene Sanguinarin wird leicht durch Schütteln mit Aether, Amylalkohol oder Erdöläther von diesen aufgenommen.

Die Auflösungen der Sanguinarinsalze zeigen die Erscheinung der Fluorescenz nicht in so auffälliger Weise, da ihre Fluorescenzfarbe grosse Aehnlichkeit mit der Farbe der Lösungen selbst hat. Leicht bemerkt man indess die rothe Fluorescenz beim Chlorwasserstoff-Sanguinarin sogar bei der Verdünnung 1 : 2000 mit Hülfe folgender Anordnung. Eine 200 Mm. lange Beobachtungsröhre mit planparallelen Deckplättchen, wie sie bei den Polarisationsversuchen mit Zuckerlösungen Anwendung findet, wird vollständig gefüllt und vertical gegen einen dunkeln Untergrund gerichtet, während das Tageslicht horizontal einfällt. Beim Hereinblicken von

Oben zeigt sich dann an der dem Lichte zugekehrten Seite die Fluorescenz ausnehmend schön. Dicke Schichten von Smalteglas nehmen die die fragliche Fluorescenz erregenden Strahlen nicht weg, während die im Innern der Lösung erregte Fluorescenzfarbe beim Betrachten durch dünnere Lagen desselben Glases sofort erlischt.

Das Sanguinarin bewirkt in seiner concentrirten alkoholischen oder ätherischen Auflösung so wenig wie in der wässrigen Lösung seiner Chlorwasserstoffverbindung bei 200 Mm. langer Schicht (im Ventzke-Soleil'schen Apparate) eine bemerkbare Drehung der Polarisationsebene.

Bezüglich der Absorptionserscheinungen zeigen die wässrigen Auflösungen des Chlorwasserstoff-Sanguinarins grosse Aehnlichkeit mit denen von Kaliumbichromat. Die rothen Strahlen werden bei jeder Concentration durchgelassen; bei dünner Schicht verschwindet Ultraviolett und Blau, bei dickerer Schicht auch noch ausserdem das Grün und Gelb. Eigentliche Absorptionsstreifen treten nicht auf. — Diese Versuche wurden auch quantitativ durchgeführt mit Lösungen S_1, S_3 und S_4, welche in 100 C.C.: 50 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. der im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Verbindung enthielten. Der Spectralapparat zeigte die Linien $N\alpha$ bei 100°, $K\beta$ bei 204—205, $Li\alpha$ bei 83—84°.

Der sichtbare Theil des Flammenspectrums erstreckte sich

bei	S_1	und	200	Mm.	langer	Schicht	von	75—100°.
„	„	„	100	„	„	„	„	75—105°.
„	„	„	50	„	„	„	„	75—110°.
„	S_3	„	200	„	„	„	„	75—127°.
„	„	„	100	„	„	„	„	75—136°.
„	S_4	„	200	„	„	„	„	75—170°.

Bei dieser letzten Beobachtung war die Grenze sehr verschwommen.

Die Salze des Sanguinarins sind meist in Aether unlöslich, was ihre Darstellung sehr bequem macht. Nur bei der Essigsäure ist diese Methode nicht anwendbar, da sie die Auflösung des essigsauren Sanguinarins in Aether vermittelt. — Interessant ist das Verhalten des Sanguinarins zur Benzoësäure.

Vermischt man beide in alkoholischer Lösung, so tritt die allen Sanguinarinverbindungen charakteristische orangegelbe Färbung nur sehr spärlich auf, selbst beim Kochen, ja sie verschwindet sogar vollständig bei Zusatz von Aether, welcher nunmehr die bekannte violette Fluorescenz zeigt. Beim Verdünnen der gelblichen alkoholischen Lösung mit Wasser färbt sich dieses tiefer, orange und ein Theil der überschüssigen Benzoësäure fällt ungefärbt nieder; durch Schütteln mit Aether lässt sich dieser Lösung kein Sanguinarin entziehen. Versetzt man die farblose alkohol-ätherische Lösung von Sanguinarin und Benzoësäure mit Wasser, so färbt sich die wässrige Schicht orangegelb.

Offenbar vermag die Benzoësäure in wässriger Lösung das Sanguinarin zu sättigen; diese Verbindung ist aber so locker, dass sie durch Aether vollständig, durch Alkohol zum Theil zerlegt wird.

Trockene Kohlensäure, sowie Schwefelwasserstoff bringen in der ätherischen Lösung von Sanguinarin keinen Niederschlag und keine Färbung hervor; die Existenz von kohlensaurem Sanguinarin erscheint indess möglich, denn beim Einleiten von sorgfältig gewaschener Kohlensäure in die alkoholische, durch Wasserzusatz eben getrübte Lösung des Alkaloids erhält man eine schwach orangegelbe Flüssigkeit, welche schon beim Stehen viel lichter, beim Kochen aber vollständig entfärbt wird und weisses Sanguinarin abscheidet.

Das Sanguinarin erweist sich in folgenden Fällen als starke Basis. Beim Kochen mit der wässrigen Auflösung von Ammoniumchlorid oder -nitrat macht es Ammoniak frei und bildet eine Verbindung (wahrscheinlich ein basisches Doppelsalz), welche bei Gegenwart eines genügenden Ueberschusses von Ammoniaksalz beim Erkalten der schwach orangegefärbten Lösung in wohlausgebildeten strohgelben Nadeln sich ausscheidet. Aus dieser neutralen Flüssigkeit nimmt Aether kein Sanguinarin auf; Salzsäure bringt in der Kälte die Krystalle nicht zum Verschwinden. In reinem Wasser ist diese Verbindung leicht löslich, während sie durch concentrirte Salzlösungen wieder ausgeschieden wird. Platincyanürkalium gibt damit sofort einen voluminösen orangegelben amorphen

Niederschlag, welcher aus heisser Essigsäure in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Goldchlorid fällt die heisse wässrige Lösung ebenfalls sofort; der orangegelbe amorphe Niederschlag löst sich in ziemlich viel concentrirter Essigsäure beim Erwärmen. — Aus allen diesen Reactionen geht hervor, dass diese krystallisirbare Verbindung nicht gewöhnliches Chlorwasserstoff-Sanguinarin sein kann; letzteres wird aus stark verdünnter Lösung (1 : 2000) durch festes Chlorammonium ebenfalls ausgesalzen, aber amorph, bräunlichroth, flockig.

Beim Kochen mit Chlorcalcium, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer und Chlorkupfer wird durch Sanguinarin das Metalloxyd nicht abgeschieden, dagegen entstehen in allen diesen Fällen (und bei entsprechender Concentration der Lösungen) gut krystallisirende Verbindungen von gelber Farbe (voraussichtlich basische Doppelsalze).

Normale Doppelsalze werden erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferridcyankalium; dieselben sind orangegelb bis orangeroth und zum Theil krystallinisch.

Eine wässrige Auflösung von schwefelsaurem Sanguinarin wird durch eine geringe Menge frisch geglühter (mit Salzsäure gereinigter) Knochenkohle scheinbar nicht verändert; filtrirt man aber durch eine genügend (etwa 0,3 M.) hohe Schicht derselben, so entzieht dieselbe das Alkaloid so vollständig, dass die Flüssigkeit farblos abläuft und nur freie Schwefelsäure enthält; in der Kohle bleibt basisches Salz zurück; denn beim Behandeln der gegen 30 mal mit destillirtem Wasser ausgekochten Kohle mit ammoniakhaltigem Wasser trat die Schwefelsäurereaction wieder stark auf. — Auch thierische Haut (Schweinsblase) vermag verdünnten Lösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin das Alkaloid vollständig zu entziehen.

Um den Grad der Empfindlichkeit verschiedener Reagentien gegen Sanguinarinsalze zu prüfen, bereitete ich 4 Lösungen: S_1, S_2, S_3 und S_4, welche in 100 C.C. 50 Mgrm. — 12,5 Mgrm. — 2,5 Mgrm. und 0,5 Mgrm. von dem im Vacuum getrockneten Chlorwasserstoff-Sanguinarin enthielten. Verwendet

wurden je 1 bis 5 C.C. dieser Lösungen; die vierte Verdünnung wird nur noch durch Ammoniak angezeigt und ist beinahe ungefärbt, während S_1 die Farbe gesättigter Auflösungen von Kaliumbichromat hat. S_3 schmeckt noch merklich bitter.

1) Ammoniak trübt S_2 sofort und macht es opalisiren; nach wenigen Minuten kommen, namentlich beim Bewegen, weisse Flocken zum Vorschein, welche beim Schütteln mit Aether leicht von diesem aufgenommen werden und denselben deutlich fluoresciren machen. — S_3 erscheint nach 15 Minuten durch eine Unzahl kleiner Flocken getrübt; für die Fluorescenz liegt hier die Grenze der Wahrnehmung bei Schichten von nur circa 20 Mm. Länge. — S_4 lässt erst nach 30 Minuten spärliche gelatinöse Flöckchen erkennen. — Sanguinarin wird also noch aus wässrigen Lösungen abgeschieden, welche $^1/_{200000}$ ihres Gewichts Sanguinarin enthalten.

2) Goldchlorid fällt S_1 sofort reichlich, trübt S_2, namentlich bei Anwendung einer nur eben genügenden Menge von Goldchlorid, sogleich; bei S_3 entstehen erst nach 30 Minuten spärliche Flocken.

3) Platinchlorid erzeugt in S_2 beim Umschütteln sofort orangegelbe Flocken; in S_3 erst nach 5 Minuten spärliche Ausscheidung.

4) Kaliumplatincyanür fällt S_1 reichlich (das Filtrat scheidet auch bei längerem Stehen Nichts mehr ab); gibt mit S_2 nach 15 Minuten deutliche Flöckchen und trübt eben noch S_3.

5) Kaliumquecksilberjodid trübt S_2 und S_3 sofort; mit S_2 bildet es nach 15 Minuten ziegelrothe Flocken; in S_3 entsteht erst nach 2 Stunden ein feinvertheilter fleischrother Niederschlag.

6) Kaliumzinkjodid fällt aus S_1 sofort schmutzig orangegelbe Flocken, aus S_2 erst nach 20 Minuten.

7) Phosphormolybdänsäure, in Ueberschuss angewandt, giebt mit S_1 reichliche bräunlich rothe Fällung, mit S_2 sofort orangefarbige Trübung, mit S_3 schwache gelbliche Trübung.

8) Kaliumbichromat fällt S_1 und S_2 sofort flockig; S_3 zeigt schon nach 2 Minuten orangerothe Flöckchen.

9) Kaliumchromat entfärbt S_2 sofort und giebt eine rein gelbe Trübung.

10) Pikrinsäure (1 Th. in 100 Th. Wasser) erzeugt in S_2, namentlich bei Ueberschuss von Pikrinsäure, sofort einen lichtgelben feinkörnigen Niederschlag; in S_3 nach 1 Minute eine krystallinische schwache Ausscheidung.

11) Jod in Jodkalium erzeugt in S_1 sofort einen braunrothen, zusammenhängenden Niederschlag; mit S_2 starke, mit S_3 schwache Trübung.

12) Tannin (frisch bereitete wässrige Lösung) fällt S_1 nicht sofort; erst nach einigen Minuten entsteht beim Schütteln eine Trübung.

13) Leimlösung (frisch bereitet) fällt S_1 nicht.

Zersetzungen des Sanguinarins.

Bei der trockenen Destillation entweichen alkalische, an Basen der Anilinreihe erinnernde Dämpfe; im Rückstande bleibt blasige Kohle.

Concentrirte Schwefelsäure färbt sich erst gelbroth, beim Erwärmen grünlich braun bis dunkelgrau unter vollständiger Zersetzung des Alkaloids.

Salpetersäure (selbst rothe rauchende) zerstört die Basis nur schwierig; die tiefblutrothe Färbung, welche anfänglich auftritt, macht beim Kochen und Abdampfen einer gelbrothen Platz; es entsteht eine krystallisirbare Nitrosäure, welche weder die Reactionen der Pikrinsäure, noch die der Styphninsäure, Aloëtinsäure oder Chrysamminsäure zeigt.*)

Chlorgas, mit unterchlorigsaurem Natron gewaschen, bewirkt in der wässrigen Auflösung von schwefelsaurem oder Chlorwasserstoff-Sanguinarin die Ausscheidung eines orangegelben voluminösen Niederschlags; das gelbliche Filtrat reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen mit Natronlauge deutlich Ammoniak. Das feste Product der Einwirkung von Chlorgas löst sich wenig, mit schwach gelber Farbe in

*) Bei dieser sowie bei der folgenden Reaction treten möglicher Weise dieselben Umsetzungsproducte auf wie bei Morphin. — Vorläufige Versuche, das Morphin durch beschränkte Oxydation in Sanguinarin überzuführen, schlugen fehl.

Wasser und ertheilt diesem einen eigenthümlichen adstringirenden Geschmack und neutrale Reaction. Es ist nach dem Trocknen bei 100° bräunlich gelb, porös, giebt beim Erhitzen reichlich Salzsäure und hinterlässt viel blasige Kohle. Auch auf andere Weise kann Chlor nachgewiesen werden. Das Chlorderivat enthält ferner Stickstoff; seine wässrige Lösung färbt sich tiefer auf Zusatz von Alkalien und wird wieder licht beim Ansäuern. Aether färbt sich beim Schütteln mit der reinen wässrigen Lösung gelb, nach Ammoniakzusatz aber nicht mehr. Das Zersetzungsproduct scheint demnach den Charakter einer schwachen Säure zu besitzen. — Durch Natriumamalgam konnte weder in saurer noch in alkalischer Lösung Sanguinarin regenerirt werden.

Kaliumbichromat bewirkt in heisser essigsaurer Lösung sehr schnell die Oxydation des Sanguinarins.

Kaliumpermanganat erzeugt in der Auflösung von Chlorwasserstoff-Sanguinarin einen flockigen rothen Niederschlag, der sich aber bald zersetzt; beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure tritt sofortige Oxydation und Entfärbung ein.

Beim Kochen mit Bleihyperoxyd und Natronlauge wird Sanguinarin rasch zersetzt; es tritt kein Ammoniak auf und das alkalische Filtrat ist farblos.

Unter denselben Umständen entwickelt Morphin reichlich Ammoniak und liefert ein lichtorangegelbes Filtrat, das vielleicht das Morphetin von Marchand enthält.

In der ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silber bewirkt Sanguinarin beim Kochen und Stehenlassen keine Veränderung.

Erhitzt man das aus ätherischer Lösung gefällte Chlorwasserstoff-Sanguinarin längere Zeit wenig über 100° C., so erfolgt eine tiefgreifende Zersetzung. Die erst lebhaft rothe Masse färbt sich braunroth, beginnt zu erweichen und entwickelt fortwährend Salzsäure. Der Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser; er enthält hauptsächlich einen in concentrirter Essigsäure mit orangerother Farbe löslichen, daraus durch Wasser fällbaren chlorfreien Körper, welcher sich in Aether unvollständig löst und demselben die Eigenschaft, schön blau zu fluoresciren ertheilt; nebenbei entsteht ein anderer

Körper; dessen Lösung in Natriumcarbonat licht carminroth gefärbt ist.

Eine ähnliche Zersetzung erleidet das Chlorwasserstoff-Sanguinarin, wenn man seine wässrige Lösung mit einem Ueberschusse gewöhnlicher Salzsäure einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 150° C. erhitzt; es scheidet sich ein röthlich brauner pulvriger Körper ab, der in Wasser unlöslich ist, aber mit Ammoniak eine tiefbraune Lösung liefert, aus der er beim Ansäuern wieder ausfällt. — Viel langsamer erfolgt die Zersetzung beim Verdunsten stark angesäuerter Auflösungen von Chlorwasserstoff-Sanguinarin.

Durch längeres Kochen mit gesättigtem Barytwasser gelang es nicht, aus schwefelsaurem Sanguinarin einen neuen Körper abzuspalten. Im zugeschmolzenen Rohre dagegen erhält man durch stundenlanges Erhitzen auf 150° eine tiefer gehende Wirkung.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung und Zink (am besten Zinkstaub) treten ammoniakalische Dämpfe auf, das Sanguinarin verschwindet, denn die Flüssigkeit wird beim Ansäuern nicht mehr roth. Es hat sich ein neuer Körper gebildet, dessen farblose alkoholische Lösung rein blau fluorescirt; beim Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine farblose herrlich violett fluorescirende Flüssigkeit, in welcher Goldchlorid nach einiger Zeit einen flockigen licht orangegelben Niederschlag erzeugt. Der neue Körper, vermuthlich ein Alkaloid, wird aus seinen sauren Auflösungen durch Ammoniak gefällt und beim Schütteln mit Aether von diesem aufgenommen.

Aus dem oben Angeführten hebe ich zum Schluss als Hauptresultate hervor:

1) Dem Sanguinarin kommt keine der bis jetzt aufgestellten Formeln, sondern die neue: $C_{17}H_{15}NO_4$ zu;

2) Die Stickstoffbestimmung mit Natronkalk liefert bei Sanguinarin und seinen Verbindungen ungenügende Resultate;

3) Die in neutralen Lösungen der Sanguinarinsalze erzeugten Niederschläge mit Kaliumplatincyanür, Kaliumqueck-

silberjodid und Goldchlorid eignen sich nicht zur Feststellung des Molekulargewichts.

4) Das durch Reductionsmittel aus dem Sanguinarin entstehende Alkaloid ist verschieden von Morphin, dessen Formel: $\Theta_{17}H_{19}N\Theta_3$ von der des Sanguinarins nur um $H_4 - \Theta = H_6 - H_2\Theta$ differirt und das Sanguinarin als Oxymorphin minus H_4 erscheinen lässt. —

Vielleicht ergiebt sich ein näherer Zusammenhang zwischen Sanguinarin und Chelidonin, welche um die Elemente von Wasserstoff und Cyan sich unterscheiden, man mag die Formel des Chelidonins annehmen zu $\Theta_{19}H_{17}N_3\Theta_3$ oder zu $\Theta_{19}H_{19}N_3\Theta_3$.



